

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298530

(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int.Cl.

C08L 7/00

C08K 7/06

C08L 21/00

H01B 1/24

(21)Application number : 01-118555

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1989

(72)Inventor : IWAKIRI MASAMITSU  
IMANISHI TAICHI

## (54) PRESSURE-SENSITIVE CONDUCTIVE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pressure-sensitive conductive rubber composition having excellent pressure-sensitive characteristics and reduced in the changes of electric characteristics caused when repeatedly used, by compounding natural rubber and/or synthetic rubber with gas phase-grown carbon fibers having acidic functional groups.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. of natural rubber and/or synthetic rubber (which may be crosslinked or contain an antioxidant, etc.), are compound with (B) 5-70 pts.wt., preferably 10-60 pts.wt., especially 15-45 pts.wt., of oxidized products. The oxidized products are prepared by oxidizing gas phase-grown carbon fibers each having a diameter of 0.01-5 $\mu$ m, preferably 0.01-2 $\mu$ m, preferably easily graphitizable carbon substance fibers, especially carbon substance fiber having a lattice constant Co of 7-6.88 in the crystal structure of the graphite by an X-ray analysis, with an oxidizing agent such as an oxidizing gas or nitric acid to give the fibers having acidic functional groups in an amount of 3-500 $\mu$ eq/g.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-298530

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月10日

C 08 L 7/00  
C 08 K 7/06  
C 08 L 21/00  
H 01 B 1/24

KDW

7167-4J

Z

7364-5G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 感圧導電性ゴム組成物

⑯ 特 願 平1-118555

⑰ 出 願 平1(1989)5月15日

⑱ 発 明 者 岩 切 正 充 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 今 西 太 一 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

感圧導電性ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

天然ゴムおよび/または合成ゴム100重量部に対して、酸性官能基を3~500 $\mu$ eq/g有する気相成長法炭素繊維を5~75重量部配合してなる感圧導電性ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感圧導電性ゴム組成物に係り、さらに詳しくは酸性官能基を3~500 $\mu$ eq/g有する気相成長法炭素繊維(以下、VGCF-Aと略称する)をゴムに配合してなるゴム組成物であって、非加圧時から加圧時の電気抵抗値を大きく低下させ、且つ耐クリープ性を有し、長期間にわたって使用できる感圧導電性ゴム組成物に関する。

(従来の技術)

従来、ゴム弾性体に導電性の優れた金属粒子、カーボンブラック等を配合し加圧時の変化により

抵抗値を変化させる感圧導電性ゴム、また導電性磁性粒子を絶縁性高分子弾性体に分散させた後、架橋する前か架橋中に一定方向に磁界を加えながら成形して、金属粒子を磁界に沿って一定方向に配列させる感圧導電性ゴム(例えば特開昭58-152033号公報等)が知られている。また、導電性の感度を向上させるためにゴムシートの表面に細胞構造の空隙部を形成し、金属粉末等の導電材料を高充填に配合したゴムシートが、例えば特開昭58-209810号公報に開示されている。また、ゴムシートの厚み方向に金属繊維を充填したものが例えば特開昭58-220307号公報に開示され、更に無機質ウイスキー、カーボンブラック、金属粒子等をゴムに配合する感圧導電ゴム材が特開昭62-249304号公報に提案されている。

感圧導電性ゴム組成物としては、金属の粉末や銀メッキした銅粉などを導電粒子として用いたものもあるが、このような感圧導電性ゴム組成物は金属の酸化や、ゴムの劣化が生じ易く問題があっ

った。そこで各種添加剤を加えることによって酸化防止、劣化防止が図られているが、機械的性質、耐久性等にまだ問題があった。

また、炭素系のカーボンブラック、黒鉛粉、マイクロカーボンなどを導電粒子とした感圧導電性ゴム組成物にあっては、導電性粒子がゴム補強性に欠けもろいため耐久性が悪いという欠点があった。このように感圧導電性ゴム組成物は、くり返し使用による電気伝導性の安定性、および耐久性に問題があるため、従来からその改良が図られてきた。例えば特開昭54-80350号公報で開示された感圧導電性ゴム組成物にあっては、人造黒鉛粒子の丸み度をコントロールすることにより耐久性を向上させている。また、特開昭53-43749号公報に開示された感圧導電性ゴム組成物にあっては、金属製の導電粒子にジアルキルチタネート化合物等を添加することによりくり返し使用による電気特性の変化を抑えている。しかしながら、これらの感圧導電性ゴム組成物にあっては、実用上十分な耐久性を達成できていないこ

- 3 -

タジエンゴム、イソブレンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、多硫黄ゴム等があげられる。さらに熱可塑性エラストマーも使用可能であり、またこれらのゴムを混合して使用することも可能である。

上記ゴムは機械的強度及び耐熱性を向上させるために公知の硫黄、硫黄化合物又は過氧化物等で架橋されてもよく、また老化防止剤等が添加されていてもよい。

本発明のVGCF-Aは、電子顕微鏡で観察すると、芯の部分と、これを取巻く、一見して、年輪状の炭素層からなる特異な形状の繊維及びこれが粉碎、破砕、切断などの加工を受けたものである。

本発明においてVGCF-Aは、直径が0.01~5 $\mu$ m、好ましくは0.01~2 $\mu$ m、更に好ましくは0.01~1 $\mu$ m、最も好ましくは0.01~0.5 $\mu$ mであり、繊維の長さは特に制限はない。

- 5 -

これらの欠点を有しない感圧導電性ゴム組成物が求められている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、優れた感圧導電性特性を有し、且つくり返し使用による電気特性の変化の少ない耐久性に優れた感圧導電性ゴム組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記した従来技術の欠点を解決するため鋭意研究の結果、天然ゴムおよび/または合成ゴムとVGCF-Aからなる組成物が感圧導電性ゴム組成物として優れていることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、電気絶縁性を有する天然ゴムおよび/または合成ゴム100重量部に対して、VGCF-Aを5~75重量部配合してなる感圧導電性ゴム組成物である。

本発明において用いられるマトリックスは、天然ゴムおよび/または合成ゴムである。合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエンゴム、ブ

- 4 -

一般には、5000 $\mu$ m以下であるが、更に短くても良く、1000 $\mu$ mや100 $\mu$ m、あるいは1.0 $\mu$ mでも良く、又、これを更に短く破砕や切断あるいは粉碎した繊維状物、あるいは、粒状や不定形状の物も使用できる。本発明のVGCF-Aは、炭素の純度が高く、一般に97.5%以上、特に98%以上、最も好ましくは98.5%以上である。

また、VGCF-Aは、易黒鉛化性の炭素物質が好ましく、更にその中でもX線解析において、その黒鉛の結晶構造において、格子定数Coの7.1~6.88の範囲のものが特に好ましく、最も好ましくは7.0~6.88の範囲のものである。

本発明における感圧導電性ゴム組成物は、上記のVGCF-Aを含有するゴム組成物であり、該組成物中のVGCF-Aの含有量は、マトリックス100重量部に対して5~75重量部であり、好ましくは10~60重量部、特に好ましくは15~45重量部である。

本発明でいう、酸性官能基を有するVGCF-A

- 6 -

Aの製造方法としては、VGCFを酸素などの酸化性ガスや硝酸などの酸化剤で酸化する方法が最も一般であり、酸化する方法の代わりにその他、プラズマ法、グラフト法等も用いられる。

本発明の感圧導電性ゴム組成物は、VGCF-Aの特徴により充分なゴム補強効果と感圧導電性が達成されることにある。すなわち、上記ゴムマトリックスにVGCF-Aを配合した場合、VGCF-Aが針状繊維体であるため非常に剛直な性質と導電性を有しており、その一部がゴムマトリックスの表面で種々の方向、角度をもって露出しているので、非加圧時から加圧時へ移るときVGCF-Aが点接触から面接触へ徐々に移行して抵抗値を低下させる。また、VGCF-Aの配合量を変えることにより目的に応じた抵抗値を有する感圧導電性ゴム組成物を得ることが可能である。

つぎに、天然ゴムおよび／または合成ゴムとVGCF-Aとを配合する方法としては特に制限はなく、例えばヘンシエルミキサー、ニーダー、バンバリーミキサー、レディエミキサー、ロール

等の公知の手段、方法によって配合され加圧することができる。これらの方法で得られた感圧導電性ゴム組成物は、加圧をくり返し行なっても抵抗値の変動の少ない特性を有し、更に、この組成物はVGCF-Aの添加量によって抵抗値を変化させられる特性も有している。

これらの特性について以下実施例および比較例により詳細に説明する。

〔実施例〕

実施例1～3および比較例1～3

直径が0.05～0.1μmの気相成長法炭素繊維（トリスアセチルアセトナト鉄とベンゼン1400℃の加熱空間に導入し浮遊状態で合成した炭素含有量99%以上、格子定数7.02）を酸素0.7%含有N<sub>2</sub>ガスで酸化し酸性官能基の量が120μeq/gの気相成長法炭素繊維を、若干破碎し、分散操作がしやすく、かつ、電子顕微鏡観察で、繊維長が実質的に5μm以上の繊維を得た。

第一表に示す配合に基づき、ゴム配合物をバンバリーミキサーで混練後、ロールを用いて厚み2

- 7 -

- 8 -

mmのシートを作成し、常法により成形硬化したシートを2cm×2cmの寸法にサンプルを切り取り、両面に電極を取りつけ、非加圧時及び加圧時の体積固有抵抗値(Ω・cm)を測定した。その結果は第二表に示されるとおり良好な感圧導電特性を有し、VGCF-Aの添加量をえらぶことで目的に応じて使用出来る。

次にこのシートを以下の方法で試験してその耐久性の評価を行った。

まずシートを上下から電極ではさみ500g/cm<sup>2</sup>の力でくり返し加圧し一定回数ごとに加圧力と抵抗の関係を調べこれをグラフに描いた。しばらくは同じ形を描くが回数を増加していくとグラフは形が変化していき、そしてある回数以上になると急に形が変化する。そのときの回数をシートの耐久性と判定した。

その結果は第三表に示すとおり、VGCF-Aによる補強効果が見られ、本発明の感圧導電性ゴム組成物は感圧導電特性及び耐久性において優れている。

- 9 -

表 一 抵抗値 (単位: Ω・cm)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
シリコーンゴム	100	100	100	100	100	100
炭素繊維	3	3	3	3	3	3
促進剤	1	1	1	1	1	1
硬化剤	1	1	1	1	1	1
VGCF-A	10	30	50			
ケッチェンブラック					30	30
オクタノール						20

- 10 -

第二表 (体積固有抵抗値)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
非加圧時	$8.4 \times 10^{11}$	$7.4 \times 10^9$	$6.3 \times 10^7$	$10^{16} <$	$7.8 \times 10^7$	$8.5 \times 10^7$
50g	$6.7 \times 10^8$	$1.1 \times 10^5$	$4.5 \times 10^3$	$10^{16} <$	$4.7 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$
500g	$4.0 \times 10^6$	$5.3 \times 10^4$	$3.5 \times 10^3$	$10^{16} <$	$7.2 \times 10^4$	$8.6 \times 10^4$
1000g	$8.2 \times 10^4$	$9.5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	$10^{16} <$	$4.0 \times 10^3$	$4.6 \times 10^3$
2000g	$5.5 \times 10^2$	$6.2 \times 10^2$	$2.6 \times 10^2$	$10^{16} <$	$6.2 \times 10^2$	$7.0 \times 10^2$

第三表 (耐久性)

	繰り返し回数
実施例 1	250 万以上
実施例 2	250 万以上
実施例 3	250 万以上
比較例 1	導電性を示さない
比較例 2	95 万
比較例 3	5.5 万

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の感圧導電性ゴム組成物は、優れた感圧導電特性を有し、しかもくり返し使用における耐久性にも優れたものである。さらにVGCF-Aの特徴でもあるゴム補強効果も有する。

また本発明の感圧導電性ゴム組成物は、優れた導電性能を有するので、金属粒子、金属繊維等との併用の必要もなく、簡単に製造できる利点も有する。